

L1 ANSWER 3 OF 3 WPINDEX COPYRIGHT 2005 THE THOMSON CORP on STN

AN 1998-082616 [08] WPINDEX

DNC C1998-027822

TI Production of isocyanate(s) - comprises reacting amine hydrochloride compound with phosgene in organic solvent in presence of ionicity-having non aqueous liquid composition.

DC A41 B01 E13 E16 G02 G03

PA (NIPS) NIPPON SODA CO

CYC 1

PI JP 09316045 A 19971209 (199808)* 5 C07C265-00 <--

ADT JP 09316045 A JP 1997-38506 19970206

PRAI JP 1996-69289 19960229

IC ICM C07C265-00

ICS B01J031-18; C07C263-10

ICA C07B061-00

AB JP 09316045 A UPAB: 19980223

Production of isocyanates of formula $R1(NCO)_n$ (III) comprises reacting an amine hydrochloride compound of formula $R1(NH2.HCl)_n$ (I) with phosgene in organic solvent in the presence of ionicity-having non aqueous liquid composition which is liquid at below 80 deg. C and is formed as the result of contact of aluminium compound of formula $Al(X1)(X2)(X3)$ (II) or its associated prod. and quat. ammonium chloride or quat. phosphonium chloride. In the formulae, R1 = aliphatic or aromatic hydrocarbyl gp. opt. containing $-CO_2-$ or $-O-$; n = of at least 1; X1-X3 = halogen, lower alkyl; but at least one of X1-X3 is halogen.

Preferably n = 2 or 3. (III) is methyl 2,6-diisocyanatohexanoate or 2-isocyanatoethyl 2,6-diisocyanatohexanoate.

USE - Organic isocyanates are useful as raw materials for elastic materials, foaming materials, paints, adhesives, and plastic lens of optical use.

ADVANTAGE - Amine hydrochloride cpds. can be converted to corresponding isocyanate cpds. at higher reaction rates compared with conventional technique. Present method is especially useful in production

of

polyisocyanates of which reaction rates are slow by conventional means.

Dwg.0/4

FS CPI

FA AB; DCN

MC CPI: A01-E02; B10-A14; E10-A14A; G02-A02H; N01-C; N05-D; N05-E01

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-316045

(43) 公開日 平成9年(1997)12月9日

(51) Int. Cl. ⁶	識別記号	F I
C07C265/00	9451-4H	C07C265/00
B01J 31/18		B01J 31/18 X
C07C263/10	9451-4H	C07C263/10
// C07B 61/00	300	C07B 61/00 300

審査請求 未請求 請求項の数 6 F D (全5頁)

(21) 出願番号 特願平9-38506

(22) 出願日 平成9年(1997)2月6日

(31) 優先権主張番号 特願平8-69289

(32) 優先日 平8(1996)2月29日

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000004307

日本曹達株式会社

東京都千代田区大手町2丁目2番1号

(72) 発明者 中川 祐毅

富山県高岡市向野本町300 日本曹達株式
会社高岡工場内

(72) 発明者 手崎清

富山県高岡市向野本町300日本曹達株式会
社高岡工場内

(74) 代理人 弁理士 東海 裕作

(54) 【発明の名称】 イソシアナート類の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 アミン塩酸塩化合物、特にポリアミン塩酸塩化合物のホスゲン化により対応するイソシアナート化合物を製造する際の反応速度の向上。

【解決手段】 一般式 [I]

$$R' - (NH_2 \cdot HCl)_n \quad [I]$$

(式中、 R' はその基の中に $-CO_2-$ あるいは $-O-$ を含んでいてもよい脂肪族あるいは芳香族の炭化水素基を、 n は1以上の整数を示す。) で表されるアミン塩酸塩化合物を、有機溶媒中、一般式 [II]

$$Al(X^1)(X^2)(X^3) \quad [II]$$

(式中、 X^1 、 X^2 及び X^3 はハロゲン原子又は低級アルキル基を示す。但し、 X^1 、 X^2 、 X^3 の少なくとも1つはハロゲン原子である。) で表されるアルミニウム化合物あるいはその会合体と、ハロゲン化四級アンモニウム塩又はハロゲン化四級ホスホニウム塩との接触の結果生じる80℃以下で液体であるイオン性を有する非水性液体組成物の存在下、ホスゲンと反応させることを特徴とする一般式 [III]

$$R' - (NCO)_n \quad [III]$$

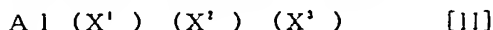
(式中、 R 及び n は前記と同じ意味を示す。) で表されるイソシアナート類の製造方法。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 一般式 [I]



(式中、 R' はその基の中に $-CO_2-$ あるいは $-O-$ を含んでいてもよい脂肪族あるいは芳香族の炭化水素基を、 n は1以上の整数を示す。) で表されるアミン塩酸塩化合物を、有機溶媒中、一般式 [II]



(式中、 X^1 、 X^2 及び X^3 はハロゲン原子又は低級アルキル基を示す。但し、 X^1 、 X^2 、 X^3 の少なくとも1つはハロゲン原子である。) で表されるアルミニウム化合物あるいはその会合体と、ハロゲン化四級アンモニウム塩又はハロゲン化四級ホスホニウム塩との接触の結果生じる80℃以下で液体であるイオン性を有する非水性液体組成物の存在下、ホスゲンと反応させることを特徴とする一般式 [III]



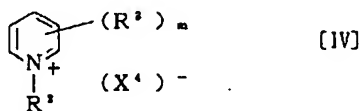
(式中、 R 及び n は前記と同じ意味を示す。) で表されるイソシアナート類の製造方法。

【請求項2】 n が2又は3である請求項1記載の製造方法。

【請求項3】 一般式 [III] で表されるイソシアナート類が2, 6-ジイソシアナトヘキサン酸メチルエステル又は2, 6-ジイソシアナトヘキサン酸2-イソシアナトエチルエチルエステルである請求項1記載の製造方法。

【請求項4】 イオン性を有する非水性液体組成物が $AlCl_3$ と一般式 [IV]

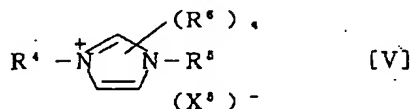
【化1】



(R^2 、 R^3 は脂肪族あるいは芳香族の炭化水素基を、 m は0、1又は2を、 X^4 はハロゲン原子を示す。) の接触の結果生じるものである請求項1～3記載の製造方法。

【請求項5】 イオン性を有する非水性液体組成物が $AlCl_3$ と一般式 [V]

【化2】



(R^4 、 R^5 、 R^6 は脂肪族あるいは芳香族の炭化水素基を、 q は0、1又は2を、 X^6 はハロゲン原子を示す。) の接触の結果生じるものである請求項1～3記載の製造方法。

【請求項6】 有機溶媒とイオン性を有する非水性液体組成物が二相に分離した形で供される反応媒体中で反応

させる請求項1～5記載の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、有機イソシアナート化合物の製造方法に関するものである。有機イソシアナート化合物は弾性体、発泡体、塗料、接着剤、光学用プラスチックレンズの原料として有用である。

【0002】

【従来の技術】 イソシアナート類は、対応するアミン塩酸塩に有機溶媒中、ホスゲンを吹き込むことにより製造されるが、特にアミノ基が2以上あるポリアミン塩酸塩の場合、一般に反応の進行が非常に遅いことが知られている。例えば、ヘキサメチレンジアミン二塩酸塩の場合、反応を完結させるのに反応温度180～185℃で8～15時間かかる (Organic Synthesis, coll. vol. IV, 521)。そのため、比較的温和な条件下、短時間で反応が完結するような工業的に優れた製造方法の開発が望まれていた。

【0003】

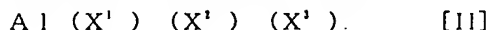
【発明が解決しようとする課題】 本発明は、従来の技術に比べ高い反応速度でイソシアナート類を製造する方法を提供することを目的とする。

【0004】

【課題を解決するための手段】 本発明者等は、ある種のイオン性を有する液体組成物を添加することにより、反応が非常に促進されることを見出し本発明を完成した。即ち、本発明は、一般式 [I]



(式中、 R' はその基の中に $-CO_2-$ あるいは $-O-$ を含んでいてもよい脂肪族あるいは芳香族の炭化水素基を、 n は1以上の整数を示す。) で表されるアミン塩酸塩化合物を、有機溶媒中、一般式 [II]



(式中、 X^1 、 X^2 及び X^3 はハロゲン原子又は低級アルキル基を示す。但し、 X^1 、 X^2 、 X^3 の少なくとも1つはハロゲン原子である。) で表されるアルミニウム化合物あるいはその会合体と、ハロゲン化四級アンモニウム塩又はハロゲン化四級ホスホニウム塩との接触の結果生じる80℃以下で液体であるイオン性を有する非水性液体組成物 (以下、常温溶融塩という) の存在下、ホスゲンと反応させることを特徴とする一般式 [III]



(式中、 R 及び n は前記と同じ意味を示す。) で表されるイソシアナート類の製造方法である。

【0005】

【発明の実施の形態】 反応は、一般式 [I] で表されるアミン塩酸塩を、一般式 [II] で表されるアルミニウム化合物とハロゲン化四級アンモニウム塩またはハロゲン化ホスホニウム塩とにより調製された常温溶融塩を添加した有機溶媒中に懸濁させ、ホスゲンガスを吹き込むこ

とにより行われる。ホスゲンガスの吹き込み速度は、時間あたりアミン塩酸塩1モルに対して0.1~10モルである。反応温度は、室温から用いる有機溶媒の沸点までの温度であるが、反応速度を考慮すると還流下で行うのが望ましいが、イソシアナートによって安定性が異なるので、その安定性によって、より低い温度で反応を行うのが好ましい場合もある。

【0006】一般式[I]で表されるアミン塩酸塩としては、どんなものでも適用可能であるが、通常反応では反応が遅いアミノ基が2以上ある脂肪族及び芳香族ポリアミン塩酸塩化合物に適用するのに適している。具体的な化合物としては、2,6-ジアミノヘキサン酸2-アミノエチルエステル三塩酸塩、2,6-ジアミノヘキサン酸メチルエステル二塩酸塩、ペンタメチレンジアミン二塩酸塩、ヘキサメチレンジアミン二塩酸塩、2,2,4-トリメチルヘキサメチレンジアミン二塩酸塩、2,4,4-トリメチルヘキサメチレンジアミン二塩酸塩、オクタメチレンジアミン二塩酸塩、ノナメチレンジアミン二塩酸塩、m-キシリレンジアミン二塩酸塩、p-キシリレンジアミン二塩酸塩、o-キシリレンジアミン二塩酸塩、又はそれらが任意に混合されたキシリレンジアミン二塩酸塩、1,3-ビス(アミノメチル)シクロヘキサン二塩酸塩、イソホロンジアミン二塩酸塩、ビス(4-アミノシクロヘキシル)メタン二塩酸塩、2,2-ビス(4-アミノシクロヘキシル)プロパン二塩酸塩、ビス(アミノメチル)ノルボルネン二塩酸塩等の脂肪族ポリアミン塩酸塩；2,4-トリレンジアミン二塩酸塩、2,6-トリレンジアミン二塩酸塩、フェニレンジアミン二塩酸塩、4,4'-ジアミノジフェニルメタン二塩酸塩、2,4'-ジアミノジフェニルメタン二塩酸塩、1,5-ナフタレンジアミン二塩酸塩、メチレン架橋ポリフェニルポリアミン塩酸塩等の芳香族ポリアミン塩酸塩等が例示できる。

【0007】常温溶融塩を調製するには、一般式[II]で表されるアルミニウム化合物と、ハロゲン化四級アンモニウム塩又はハロゲン化四級ホスホニウム塩とを混合することにより行われる。アルミニウム化合物としては、塩化アルミニウム($AlCl_3$)、ジクロロメチルアルミニウム(CH_3AlCl_2)、ジクロロエチルアルミニウム($C_2H_5AlCl_2$)、ジクロロ-n-ヘキシルアルミニウム($n-C_6H_{13}AlCl_2$)、ジクロロイソブチルアルミニウム($i-C_4H_9AlCl_2$)、テトラクロロジメチルジアルミニウム($Al_2Cl_6(C_2H_5)_4$)、ジプロモメチルアルミニウム(CH_3AlBr_2)、テトラプロモジメチルジアルミニウム($Al_2Br_6(C_2H_5)_4$)等が使用できる。ハロゲン化四級アンモニウム塩としては、N-エチルピリジニウムクロリド、N-エチルピリジニウムブロミド、N-n-ブチルピリジニウムクロリド、N-n-ブチルピリジニウムブロミド、N-n-ブチルピリジニウ

ムフルオリド、N-イソブチルピリジニウムクロリド、N-n-プロピルピリジニウムクロリド、N-n-プロピルピリジニウムヨージド、1-エチル-2-メチルピリジニウムクロリド、1-エチル-4-メチルピリジニウムクロリド、1-n-ヘキシル-2-メチルピリジニウムクロリド、1-n-ヘキシル-4-メチルピリジニウムクロリド、1-n-ブチル-4-メチルピリジニウムクロリド、1-n-ブチル-2,4-ジメチルピリジニウムクロリド等のN-アルキルピリジニウムハロゲン化物；1,3-ジメチルイミダゾリウムクロリド、1,3-ジメチルイミダゾリウムブロミド、1-メチル-3-エチルイミダゾリウムクロリド、1-メチル-3-エチルイミダゾリウムヨージド、1-メチル-3-n-ブチルイミダゾリウムクロリド、1-メチル-3-n-ブチルイミダゾリウムブロミド、1,2,3-トリメチルイミダゾリウムクロリド、1,2,3-トリメチルイミダゾリウムブロミド、1,2-ジメチル-3-エチルイミダゾリウムクロリド、1,2-ジメチル-3-エチルイミダゾリウムブロミド、1,2-ジメチル-3-n-ブチルイミダゾリウムクロリド、1,2-ジメチル-3-n-ブチルイミダゾリウムフルオリド、1,2-ジメチル-3-n-ブチルイミダゾリウムブロミド等のN, N'-ジアルキルイミダゾリウムハロゲン化物；1,3-ジメチルベンズイミダゾリウムクロリド、1,3-ジメチルベンズイミダゾリウムブロミド、1,3-ジメチルベンズイミダゾリウムヨージド、1-メチル-3-エチルベンズイミダゾリウムクロリド、1-メチル-3-エチルベンズイミダゾリウムブロミド、1-メチル-3-n-ブチルベンズイミダゾリウムクロリド、1-メチル-3-n-ブチルベンズイミダゾリウムブロミド、1-メチル-3-n-ブチルベンズイミダゾリウムフルオリド、1-エチル-3-プロピルベンズイミダゾリウムクロリド、1-エチル-3-プロピルベンズイミダゾリウムブロミド、1-エチル-3-n-ブチルベンズイミダゾリウムクロリド、1-エチル-3-n-ブチルベンズイミダゾリウムブロミド等の1,3-ジアルキルベンズイミダゾリウムハロゲン化物等が挙げられる。ハロゲン化四級ホスホニウム塩としては、テトラブチルホスホニウムクロリド、テトラブチルホスホニウムブロミド、エチルトリブチルホスホニウムクロリド等が挙げられる。

【0008】アルミニウム化合物と四級塩のモル比は、アルミニウム化合物1モルに対し四級塩0.5~3モルであるが、好ましくは1.0~1.3である。

【0009】有機溶媒に、斯くして調製された常温溶融塩を添加することによって反応媒体として供される。常温溶融塩の添加量は、多く添加すれば反応は速くなるが、経済性を考慮すれば有機溶媒1容に対し常温溶融塩0.02~0.2容であり、通常、有機溶媒と二相系を構成する。有機溶媒としては、ホスゲンや常温溶融塩に

不活性な溶媒が使用できる。好適な溶媒として、ペンタン、オクタン、デカン等の脂肪族炭化水素；トルエン、キシレン、アミルベンゼン、テトラリン等の芳香族炭化水素；クロロベンゼン、ジクロロベンゼン等のハロゲン化芳香族炭化水素等が挙げられる。その使用量は、アミン塩酸塩を懸濁させた際、充分攪拌できる量であれば特に制限はない。

【0010】反応終了後は、一般式【III】で表される目的化合物は有機溶媒相中に存在するので、分液により常温溶融塩を除いた後、通常の後処理を行うことにより 10

目的物を得ることができる。

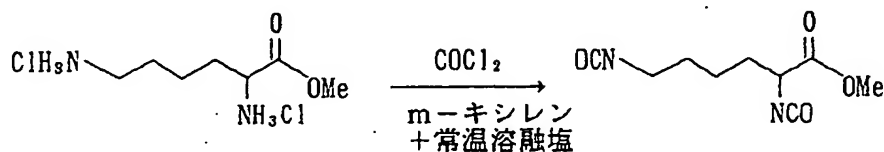
【0011】

【実施例】次に実施例、及び、常温溶融塩を添加しない比較例を挙げ、本発明をさらに詳細に説明する。ただし本発明はこの実施例に限定されるものではない。

【0012】実施例-1及び比較例-1

2, 6-ジイソシアナトヘキサン酸メチルエステルの製造

【化3】



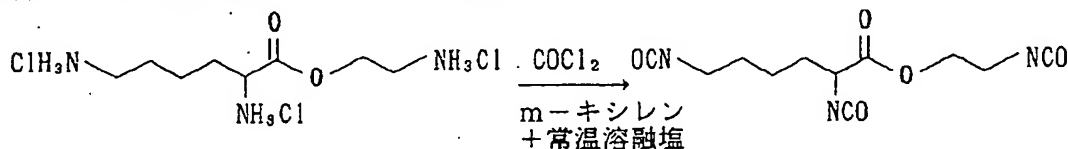
2, 6-ジアミノヘキサン酸メチルエステル二塩酸塩 10 g (42.9 mmol) を m-キシレン 55 ml に懸濁させた。N-n-ブチルピリジニウムクロリド (55 mmol %) と塩化アルミニウム (45 mmol %) を 20 混合することにより調製される常温溶融塩 3 ml を添加し、120℃に昇温した。ホスゲンを 17 g・h⁻¹ の速度で吹き込み、さらに還流温度 (127℃) まで昇温

した。反応の進行を HPLC によってモニターし、溶融塩無添加のものと比較した。結果を図 1 に示す。

【0013】実施例-2及び比較例-2

2, 6-ジイソシアナトヘキサン酸 2-イソシアナトエチルエステルの製造

【化4】



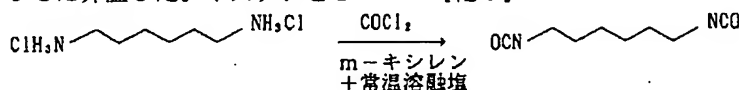
2, 6-ジアミノヘキサン酸 2-アミノエチルエステル三塩酸塩 29.9 g (0.1 mol) を m-キシレン 1 30 97 ml に懸濁させた。N-n-ブチルピリジニウムクロリド (55 mmol %) と塩化アルミニウム (45 mmol %) を混合することにより調製される溶融塩 11.1 g を添加し、130℃に昇温した。ホスゲンを 1

0 g・h⁻¹ の速度で吹き込んだ。反応の進行を HPLC によってモニターし、溶融塩無添加のものと比較した。結果を図 2 に示す。

【0014】実施例-3及び比較例-3

1, 6-ヘキサメチレンジイソシアナートの製造

【化5】

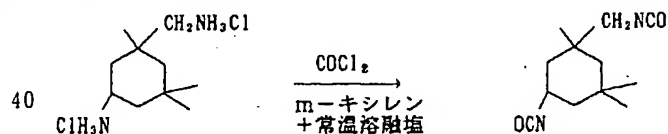


1, 6-ヘキサメチレンジアミン二塩酸塩 10 g (52.9 mmol) を m-キシレン 55 ml に懸濁させた。N-N'-ジメチルイミダゾリウムクロリド (55 mmol %) と塩化アルミニウム (45 mmol %) を混合することにより調製される常温溶融塩 3 ml を添加し、120℃に昇温した。ホスゲンを 10.5 g・h⁻¹ の速度で吹き込み、さらに還流温度 (127℃) まで昇温した。反応の進行をプロトン NMR によってモニターし、溶融塩無添加のものと比較した。結果を図 3 に示す。

【0015】実施例-4

イソホロンジイソシアナートの製造

【化6】



イソホロンジアミン二塩酸塩 29.9 g (52.9 mmol) を m-キシレン 55 ml に懸濁させた。N-N'-ジメチルイミダゾリウムクロリド (55 mmol %) と塩化アルミニウム (45 mmol %) を混合することにより調製される溶融塩 3 ml を添加し、120℃に昇温した。ホスゲンを 10.5 g・h⁻¹ の速度で吹き込み、さらに還流温度 (127℃) まで昇温した。反応の 50 進行をプロトン NMR によってモニターした。結果を図

4に示す。

【0016】

【発明の効果】本発明は、従来の方法では反応速度が遅く、工業的に優れた製造方法がなかったポリイソシアナート化合物類の製造方法として特に有用である。

【図面の簡単な説明】

【図1】実施例1及び比較例1の反応速度を示す図であ

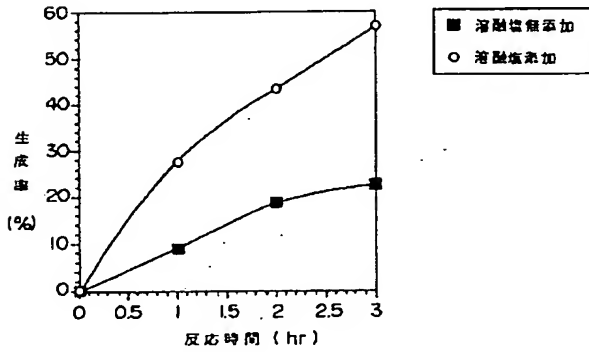
る。

【図2】実施例2及び比較例2の反応速度を示す図である。

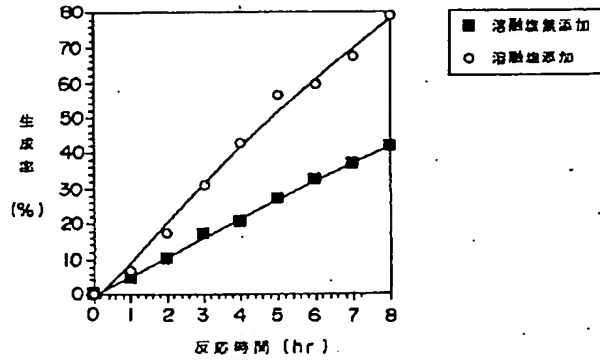
【図3】実施例3及び比較例3の反応速度を示す図である。

【図4】実施例4の反応速度を示す図である。

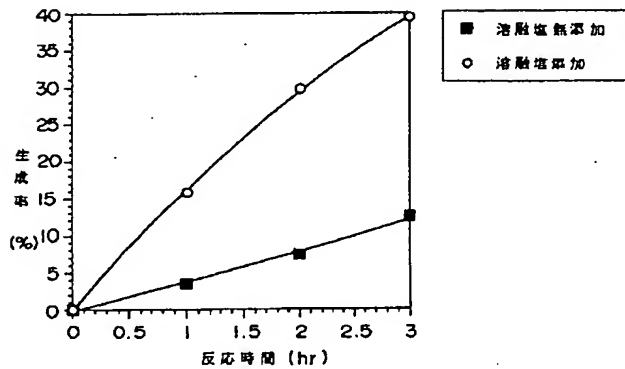
【図1】



【図2】



【図3】



【図4】

